

特開平11-352697

(43)公開日 平成11年(1999)12月24日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	F I	審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)
G 0 3 F 7/11	5 0 3	G 0 3 F 7/11	5 0 3
H 0 1 L 21/027	5 0 6	7/004	5 0 6
		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
			5 7 4
(21)出願番号	特開平10-184600	(71)出願人	000220239 東京応化工業株式会社 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
(22)出願日	平成10年(1998) 8月12日	(72)発明者	田辺 将人 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 東京応化工業株式会社内
		(72)発明者	野島 和正 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 東京応化工業株式会社内
		(72)発明者	小林 政一 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 東京応化工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 長谷川 洋子 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 反射防止膜形成用塗布液組成物およびこれを用いたレジスト材料

(57)【要約】

【課題】 特に化学増幅型ホトレジスト組成物を用いた場合に定在波効果を効率よく低減化することができ、また感度、露光性にも優れた反射防止膜の形成が可能な反射防止膜形成用塗布液組成物およびこれを用いたレジスト材料を提供する。

【解決手段】 環式パーフルオロアルキルポリエーテルと環式パーフルオロアルキルポリエーテルを3：10～10：1（重量比）の割合で混合した混合物と、フッ素系有機溶剤とを含有させた反射防止膜形成用塗布液組成物とする。そして、該反射防止膜形成用塗布液組成物を用いて形成した反射防止膜をホトレジスト層上に形成してレジスト材料とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 環式パーフルオロアルキルポリエーテルと環式パーフルオロアルキルポリエーテルを3：10～10：1（重量比）の割合で混合した混合物と、フッ素系有機溶剤とを含有してなる、反射防止膜形成用塗布液組成物。

【請求項2】 請求項1記載の反射防止膜形成用塗布液組成物を用いて形成した反射防止膜をホトレジスト層上に形成してなる、レジスト材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は反射防止膜形成用塗布液組成物およびこれを用いたレジスト材料に関する。さらに詳しくは、ホトリソグラフィ技術によりパターン形成を行う際に、ホトレジスト層内の光の多重干渉を低減させてホトレジストパターンの精度低下を防止し得る反射防止膜の形成に用いられる反射防止膜形成用塗布液組成物および該塗布液組成物を用いて形成した反射防止膜をホトレジスト層上に形成してなるレジスト材料に関する。本発明は特に化学増幅型ホトレジスト層に好ましく適用される。

【0002】

【従来の技術】 半導体素子の製造においては、シリコンウェーハ等の基板上にホトレジスト層を設け、これを露光、露光後、エキシマレーザ、X線、電子線等の活性光線にて選択的に照射して露光し、現像処理を行って基板上にレジストパターンを形成するホトリソグラフィ技術が用いられている。ホトレジストとしては、活性光線未照射部が現像時に溶解除去されるネガ型のものと、逆に活性光線照射部が現像時に溶解除去されるポジ型のものが、使用目的に合わせて適宜選択され使用されている。

【0003】 半導体素子の集積度向上に伴い、半導体素子製造装置も微細加工に適したものが研究、開発されており、例えば活性光線の露光装置も、g線、i線、エキシマレーザ等の単波長を用いた露光装置が近年多く利用されている。

【0004】 ところで、上記ホトリソグラフィによるレジストパターン形成においては、ホトレジスト層内の光の多重干渉が起こり、ホトレジスト膜厚の変動に伴ってレジストパターン寸法幅が変動することが知られていて、この光の多重干渉は、基板上に形成されたホトレジスト層に入射した単波長の照射光が基板からの反射光と干渉し、ホトレジスト膜の厚さ方向で吸収される光エネルギー量が異なることに起因して発生するもので、ホトレジスト膜の断面形状を歪立たせる“定在波”と呼ばれる現象を引き起こす（「定在波効果」）。この定在波効果は、断面形状を歪くするばかりでなくホトレジスト膜厚にバラツキを生じさせ、現像後に得られるレジストパターン寸法幅に影響を与え、結果としてレジストパターン

(2) 特開平11-352697

2

寸法精度を低下させることになる。レジストパターン寸法精度の低下は、特に段差を有する基板上に微細なパターンを形成する場合、ホトレジスト膜厚が段差の凹凸部において必然的に異なることから大きな問題となる。そのため上記の干渉作用をなくし、段差を有する基板上に形成する微細パターンにおいてもパターン寸法精度を低下させない技術の開発が望まれている。

【0005】 従来、このような干渉作用を低減させる手段として、基板上に反射防止膜を形成する方法（米国特許第4910122号）や、基板上に設けられたホトレジスト層上に反射防止膜としてポリシロキサン、ポリ

10

特許第4910122号）や、基板上に設けられたホトレジスト層上に反射防止膜としてポリシロキサン、ポリビニルアルコール等の水溶性樹脂膜を形成する方法などが提案されている（特公平4-55323号公報、特公平3-22409号公報、等）。しかしながら、前者の反射防止膜を基板上に形成させる方法は、ある程度干渉作用は低減できるものの、露光光と同一波長の光を使つてマスク合わせを行うと、反射防止膜によってマスク合わせ検出信号も弱くなり、マスク合わせが難しいという欠点がある。またレジストパターンを反射防止膜へ精度よくパターン転写する必要があり、転写後は素子に影響を与えずに反射防止膜をエッチング等により除去しなければならぬため、作業工程数が増加するのを免れず、必ずしもすべての基板上に適用できるものではない。一方、ホトレジスト層上に反射防止膜を形成するとい

20

いう後者の方法では、微細な工程を要せず実用的ではあるが、干渉防止の効果は十分でないという問題がある。特に微細なパターンを形成する場合には、ごくわずかな干渉作用でもパターン寸法精度に大きく影響することから、近年の半導体素子製造分野における加工寸法の微細化に十分に対応することができず、さらに優れた反射防止膜の開発が強く要望されているというのが現状である。

30

【0006】 特許第4910122号では、半導体集積回路の超微細化に伴い、形成されるパターン線幅も0.2～0.3μm程度あるいはそれ以下のものが要求されるようになり、用いられるホトレジスト組成物も、g線、i線対応のものから、DeepUV対応の化学増幅型ホトレジスト組成物へとその主流が移行しつつある。こうした中で、従来から用いられてきた反射防止膜も、これらの変化に対応して要求される特性が変りつつある。

40

【0007】 化学増幅型ホトレジスト組成物は、高解像性を得るために透明性が高く、それだけ定在波効果の影響を強く受けることとなり、従来にもまして反射防止膜の役割が重要となってきている。

【0008】 ところで反射防止の原理上、定在波効果を低減するには、露光光に対するホトレジスト層の屈折率（n'）に対し、反射防止膜の屈折率（n）がn'の平方根の値をとるよう設定するのが適当であるといわれている。g線、i線対応の従来のホトレジスト組成物に用いられる反射防止膜の屈折率（n）は1.29程度が

50

最適であるのとされるのに対し、Deop UV対称型の通明性の高い化学構造型トレンジト組成物に用いられる反時計状構造の屈折率 ( $n$ ) は、1.34~1.36程度が最適であるといわれている。したがって、物にDeop UV対称型の化学構造型トレンジト組成物に対しては、それに対して上述の最適屈折率をもつ反時計状膜を用いることが望まれる。

【10000】さらに、これに加えて、反放射防止壁の設置に対する要求もあつた。すなわち、反放射防止壁の設置が要求からずさうと、ホトレジスト層および有機層上に形成した反放射防止壁とならなれば、反放射防止壁を貫するシリコンエーハを搬送時、反放射防止壁の形が崩れたり歪れ落ちたりして周辺装置が汚染されるおそれがある等の問題を生じ、また、反放射防止壁の密着性の問題があり、ホトレジスト層上から反放射防止壁が完全に除去されない場合、次の工程のホトレジスト層の現像ができなくなる等の悪影響を与える。さらにまた、反放射防止壁のより優れた除去性の要望も高い。

[0010] ホトレジスト層上に反折防止膜を形成してレジスト材料を作成する技術については、従来、例えばパネアルオロキシル化合物(バネアルオロキシル)やエーテル樹脂、パーフェクト化合物(ペーパーレス膜、またはこれらの混合物)を用いて反折防止膜を形成したものと(特開第62-65252号公報)、フッ素樹脂を溶剤に溶解させたものを用いて平版印刷用を形成したもの(特開第6-241332号公報)、含フッ素ポリマーからなるガス不透過性ポリマー膜を形成したもの(特開第6-110210号公報)、不飽和重合を含むアクリルモノマーとアクリル化合物を用いたものを溶剤に溶解させた塗布液を用いて反折防止膜を形成したものと(特開第5-74700号公報)等が提案されている。

【10011】しかしながら、特開昭62-62520号公報に記載の反射膜は、最薄面反射率が1.30で、 $g$ 線・1 $\mu$ m用レジスト組成物の反射率がターゲットとしたものであり、DeepUV対応の低散乱型ホトレジスト組成物に対応した面反射率(1.34~1.36程度)が得られず、これら低散乱型レジスト組成物を用いた場合、定在波の低減効果を得ることができない、そのため今日の集積回路に要求される微細なパターンを得ることができないという問題がある。

【0012】特開平5-241332公報に記載の干渉防止膜では、用いるフッ素系樹脂として構造式(1)のポリオロアルキルポリエーテル、構造式(2)のポリオロアルキルポリエーテルが挙げられているが、樹脂としていずれか一方のみを用いており、両者を混合して用いていない。この干渉防止膜は化学縮合型レジストに対して適宜に溶解ものであるが、膜質、膜徐生性の点において十分に満足し得る程度の効果の達成にまで至っていない。

【0013】特開平6-110210号公報に記載の技術は、化学増幅型ホトレジスト層上にガス不透過性ポリ

(3) 特開平 11-352697

ラーを脱けることに伴い、界面電荷の形成条件によるホトレストノリ層への影響を抑え、これにより形状の良好なレジストパターンを得ようとするものである。したがって反反射防止膜の阻層によりホトレストノリ層内での光の多量な吸収を抑えるという本発明とその技術的思想が異なる。また、含フッ素ポリマーとして環状ペーナルオロアルキル化合物を用いた例が開示されているが、線状ペーナルオロアルキル化合物を用いてない。

【0014】また特開平5-74700号公報に記載の反射防止膜は、化学増幅型レジストに対して適宜し得るものであるが、膜質、膜除去性の点における十分な効果を得られず、微細なパターン形成において問題がある。

【0016】  
 1. 利用が解決しようとする問題】本発明は上記事情に鑑み、なされたものであり、特に化学構造型からレジスト膜を用いた場合に定在波の低減効果を得ることができるとともに、適度な膜厚の膜をもち、かつ溶剤により容易に除去することができ、マスカランと上彫りのレジストパターンを得ることができるとする反転型半導体形成用露光レジスト材料を提供すること、および該反転型半導体形成用露光レジスト材料を提供することを目的とする。

**[0016]**

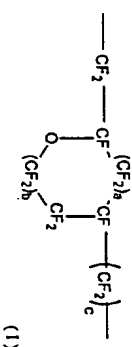
【課題を解決するための手段】本発明では、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、式(1)のアルキルポリエーテルと式(2)のベンゾアルキルポリエーテルとを所定の混合質量比で混合した混合物をフッ素系溶剤中に溶解させたものを反相正置相形成用塗布液組物として用いることにより、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち本発明は、環式ベンゾアルキルポリエーテルと鎖式ベンゾアルキルポリエーテルを3:10~10:1(重量比)の割合で配合した混合物と、フッ素系有機溶剤とを含有してなる、反時計回形成用塗布液組成物に関する。

【0018】また本発明は、上記反射防止膜形成用塗布液組成物を用いて形成した反射防止膜をホトレジスト層上に形成してなるレジスト材料に関する。

【10019】  
【発明の実施の形態】以下に、本発明について詳述する。

【0020】本発明に用いられる環式パーフルオロアルキルポリエーテルとしては、下記式(1)

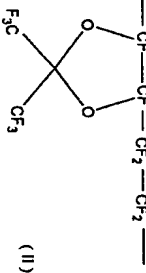
$$\begin{array}{l} [0021] \\ [1\bar{1}1] \end{array}$$


(式中、 $a$ 、 $b$ はそれぞれ独立して0～3の数の数であり； $c$ は1～3の整数である）で表される構成単位を有するポリマーを挙げることができる。これらポリマーは「サイトツツ」(旭硝子(株)製)等として市販されている。

【0022】また、下配式(11)

【0023】

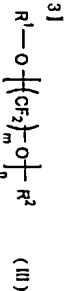
【化2】



で表される構成単位を有するポリマーも好ましく用いられる。これらポリマーは「デフロソニアF1600」、  
「デフロソニアF2400」（以上、いずれもデュポン社製）等として市販されている。

【0024】鎖式パーオロアルキルポリエーテルとして、下記一般式(111)

**{0025}**



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は炭素原子数1～6のアルキルオロ  
 ン基であり； $m$ は1～5の整数である）で表される  
 ポリマーを挙げることができる。これらがポリマーは「デ  
 ルタナドス-20」、「デルタナドス-65」、「デルタナ  
 ドス-100」、「デルタナドス-200」（以上、いずれも  
 アモキソ工業（株）製）等として市販されている。中  
 でも「デルタナドス-20」が好適に用いられる。

【00026】本発明では、上記複式ベアリングボールコンポーネントのボールエナードルと複式ベアリングボールエナードルを3:10~0:1(質量比)、好ましくは6:10~1:0の割合で混合した混合物を用いる。複式ベアリングボールエナードルの混合割合を上記複式ベアリングボールエナードルと鋼球との割合に劣り、ホトジツト層現像に支障を招くのを避ける。一方、複式ベアリングボールエナードルの混合割合が上記範囲より少ない場合は、鋼球の残存がかなり良好な鋼質が得られない。

[illegible]

(4) 452697-11

は車種で用いてもよく、あるいは2種以上を混合して用いてもよい。また相容性を有する他の有機溶剤や、界面活性剤等を添加剤として添加して溶解性を向上させてもよい。

【0028】フッ素系有機溶剤に上記混合物を溶解させる場合、融水性等の点から、その濃度が1〜10重量%程度となるよう溶解させるのが好ましく、特に2〜5重量%である。

【00229】上記組成物をフッ素系有機溶剤中に溶解させた塗布液組成物には、本発明の効果が増大しない傾向して、膨張剤、安定剤、界面活性剤等の各種添加剤を配合してもよい。

【00301】本発明のレジスト材料は、上記塗布液組成物を用いて形成した反反射性膜をホトレジスト層上に形成した二層構造からなるものである。

【0031】該レジスト材料に用いられるホトレジスト組成物については、通常使用されているものの中から任意に選ぶことができ、ボジ型、ネガ型のいずれのものも任意に使用することができるが、アルカリ水溶液により現像できるものが好適に用いられる。

【00032】特に有利なホレシズ組成物は、最近の超微細加工に十分適応し得る諸要求特性を備えたボジ型およびネガ型ホレシズ組成物であり、本発明では特に化学増幅型ホレシズ組成物が好ましく用いられる。

【1003】化学増殖型ホトシズメ組成物としては、光感受性アゼンギー酸を用いたものとして挙げられる。例えば、ネカ型の化学増殖型ホトシズメ組成物は、通常、ベースポリマー、光敏感生剤、架橋剤の3成分系のもので用いられる。そして、ホトシズメ露光時、その露光部において、光照射に対する溶解性を低下させるよう作用する。起せば、現像液に対する溶解性を低下させるような作用する。一方、ホトシ型の化学増殖型ホトシズメ組成物は、通常、溶解抑制機能をもつ保護膜でマロウクされた領域をもつベースポリマーと光敏感生剤を含む2成分系のものである。ベースポリマー、酸敏感生剤、溶解抑制剤の3成分系のものである。そして、ホトシズメ露光時、その露光部において、光照射により発生した酸がポリマーの保護膜を外して現像液に対する溶解性を高めるように作用する。

【0034】本発明では、公知の化学増幅型のポジ型、ネガ型ホトリソレジスト組成物を好ましく用いることができる。特にその屈折率が1.8～1.9程度の値をとるものが好ましい。

【0036】次に、本発明のレジスト材料の作成および使用方法の一例を示す。まず、シリコンウエーハ等の基板上にホトレジスト層を形成した後、本発明の反孔膜形成用塗布液組成物をスピンコート法によりホトレジスト層に塗布する。次いで加熱処理し、ホトレジスト層上に反

射防止膜を形成させ、本発明の二層構造のレジスト材料を作成する。なお加熱処理は必ずしも必要なく、膜布のみで均一性に優れた良好な膜が得られる場合は加熱しなくてよい。

【0036】次に、紫外線、遠紫外線（エキシマレーザを含む）等の活性光線を、露光装置を用いて反射防止膜を介してホトレジスト層に選択的に照射する。

【0037】なお、反射防止膜は活性光線の干渉作用を効果的に低減させるための最速膜厚を有し、この最速膜厚は $\lambda/4n$ （ここで、 $\lambda$ は使用する活性光線の波長、 $n$ は反射防止膜の屈折率を示す）の奇数倍である。例えば屈折率1.35の反射防止膜であれば、遠紫外線（エキシマレーザ）に対しては46nmの奇数倍が活性光線に対する最速膜厚であり、この最速膜厚の±5nmの範囲であるのが好ましい。

【0038】また、この反射防止膜を化学増感型のネガ型またはポジ型ホトレジスト層上に形成した場合、反射防止効果に加えて、レジスタパターン形状の改善効果も有するため好ましい。通常、化学増感型ホトレジスト組成物は半導体製造ラインの大気中に存在するN-メチル-2-ピロリドン、アンモニア、ピリジン、トリエチルアルミン等の有機アルカリ蒸気的作用を受け、ホトレジスト層表面で酸不足となるため、ネガ型ホトレジスト組成物の場合、レジスタパターンのトップが丸みを帯びる傾向があり、またポジ型ホトレジスト組成物の場合、レジスタパターンが底状になつてしまふことがあり、レジスタパターンの形状改善効果とは、このような現象をなくし矩形状で、マスクパターンに忠実なパターン形状が得られるものである。このように本発明の反射防止膜は、化学増感型のホトレジスト層の保護膜材料としても好適に使用することができるものである。

【0039】最良後、現象処理前、反射防止膜を除去する。この除去処理は、例えばスピナーによりシリコンウェーハを回転させながら、反射防止膜を溶解除去する溶剤を塗布して反射防止膜のみを完全に除去すること等によって行うことができる。反射防止膜を除去する溶剤としては、上記したフッ素系有機溶剤や界面活性剤を配合した水溶液を用いることができる。本発明では、フッ素系有機溶剤により除去した後、これを回収し蒸留精製し、適度濃度をすることにより再利用することが可能であることから、製造コストの低減化を図ることができるとする利点がある。

【0040】反射膜を除去した後、常法により現像処理をする。これらの工程により、シリコンウェーハ上にレジスタパターンが形成される。

【0041】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれによってなんら限定されるものではない。

【0042】（実施例1〜3、比較例1〜4）露式および

	ポリマーおよびその混合組成比	膜厚	屈折率 (246nm)	反射特性
実施例1	アムナΔ8:20:サイトップ 6:3	○	1.36	○
実施例2	アムナΔ8:20:サイトップ 6:6	○	1.36	○
実施例3	アムナΔ8:20:サイトップ 1:6	○	1.36	○
比較例1	アムナΔ8:20:サイトップ 6:0	×	1.30	○
比較例2	アムナΔ8:20:サイトップ 0:6	○	1.36	×
比較例3	アムナΔ8:20:サイトップ 6:5	○	1.36	×
比較例4	アムナΔ8:20:アムナΔ8:100 6:6	×	1.30	○

【0054】

表1から明らかなように、本発明では膜質、膜除去性ともに優れ、また、化学増感型ホトレジスト組成物を用いた場合、最速の屈折率とされる1.34〜1.36の屈折率を得ることができる。したがって、本発明は、特に化学増感型ホトレジスト組成物に好適に適用される。

【0055】なお、実施例1〜3ではマスクパターンに忠実な寸法精度の高いパターンが形成された。比較例2、3ではホトレジスト層の現象がでず、パターン形成ができなかった。比較例1、4では、膜質が良好でなかったことから、得られたパターン形状は再現性に劣り、寸法精度が低いものであった。

【0056】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明により、特に化学増感型ホトレジスト組成物を用いた場合でも、従来に比べて膜質を著しく低減化することができ、また膜質、膜除去性ともに優れた反射防止膜の形成が可能な反射防止膜形成用塗布液組成物およびこれを用いたレジスト材料が提供される。本発明をホトリソグラフィ技術に適用することにより、特に近年の半導体素子製造分野における加工寸法の超微細化に十分対応でき、従来の反射防止膜では十分な効果が得られなかった線幅0.2〜0.3μm程度あるいはそれ以下の超微細パターンの形成において、寸法精度の高いパターン形成が可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 崎野 博司

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内

(72)発明者 中山 幹昌

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**